



(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

**BEST AVAILABLE COPY**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11) Publication number: **01104672 A**

(43) Date of publication of application: **21.04.89**

(51) Int. Cl

**C09D 5/24**  
**H01B 1/20**  
**H01C 7/00**  
**H05B 3/14**  
**H05B 3/16**  
**// C08K 3/00**  
**C08K 3/00**

(21) Application number: **62263307**

(22) Date of filing: **19.10.87**

(71) Applicant: **SHOWA ELECTRIC WIRE &  
CABLE CO LTD**

(72) Inventor: **HASHIMOTO HIROSHI  
NAKAMOTO TAKAO**

**(54) PAINT FOR CERAMIC HEATER**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the title paint for ceramic heater resistor, capable of forming a coating film on even a substrate having complicate shape and appli cable without necessitating sintering at high temperature, by dispersing a specific organic silicon resin and an electrically conductive filler in an organic solvent at a specific ratio.

**CONSTITUTION:** The objective paint can be produced by dispersing (A) 100pts.wt. of at least one kind of resin selected from polyborosiloxane resin, polycarbosilane

resin, polysilastyrene resin, polysilazane resin and polytitanocarbosilane resin and (B) 30W300pts.wt. of an electrically conductive filler (e.g. carbon black, Ag or Ni) in (C) an organic solvent (e.g. toluene or xylene).

**COPYRIGHT:** (C)1989,JPO&Japio

**BEST AVAILABLE COPY**

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-104672

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成1年(1989)4月21日  
 C 09 D 5/24 P Q W 6845-4 J  
 H 01 B 1/20 A-8832-5 E  
 H 01 C 7/00 J-8525-5 E  
 H 05 B 3/14 B-7719-3 K  
 3/16 7719-3 K  
 // C 08 K 3/00 C A M  
 K A A A-6845-4 J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 セラミックヒータ用塗料

⑯ 特 願 昭62-263307

⑰ 出 願 昭62(1987)10月19日

⑱ 発 明 者 橋 本 洋 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電  
 纜株式会社内⑲ 発 明 者 仲 本 隆 男 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電  
 纜株式会社内

⑳ 出 願 人 昭和電線電纜株式会社 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山田 明信

## 明 細 書

1. 発明の名称 セラミックヒータ用塗料

2. 特許請求の範囲

1. ポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラステレン樹脂、ポリシラザン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂から選ばれた1種または2種以上100重量部と、導電性充填剤30～300重量部とを有機溶剤に分散してなるセラミックヒータ用塗料。
2. 導電性充填剤がカーボンブラック、グラファイト、Ag、Ni、Sn、Pt、Pd、Ru、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、TaB<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、TiN、NbN、MoSi<sub>2</sub>、Zr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>の中から選ばれた1種または2種以上である特許請求の範囲第1項記載のセラミックヒータ用塗料。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、セラミックヒータの抵抗体を形成する抵抗体用塗料に関する。

(発明の技術的背景およびその問題点)

従来から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>等を主成分としてこれらの粉末を混合した後、適当な有機樹脂と溶剤を加えて塗料(ペースト)にして基材に塗布し、加熱により有機樹脂と溶剤を分解し乾燥させ、1000℃以上の高温で焼結させるセラミックヒータの抵抗体用塗料がある。(特開55-141085号、特開60-49592号公報参照。)このような有機樹脂系塗料は150℃程度まで加熱した状態、すなわちTiO<sub>2</sub>、TiN等の導電性充填剤が有機樹脂を結合剤として有機樹脂中に分散している状態においても導電性を有する。しかし従来の有機樹脂系塗料は、有機樹脂としてアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂等を用いるため、耐熱性が200℃程度までしか無く、このままではヒータとして使用できない。そこで更に400℃程度まで加熱して有機樹脂を分解させ最後に1300℃程度まで加熱することにより焼結させなければヒータ抵抗体を得ることができなかった。また、従来のセラミックヒータにおけるヒータ抵抗体の

製法としては、上述の製法以外に、各成分を混合した後加圧成形する方法もあるが、いずれの場合にも得られる塗膜が硬くてもろいため、複雑な形状に加工することが困難であるという欠点があった。

#### (発明の目的)

以上の問題点を解消するため、複雑な形状の基材にも塗膜の形成が可能で、耐熱性に優れ、1000℃以上の高温焼結の必要が無いセラミックヒータ抵抗体用の塗料の提供を目的とするものである。

#### (発明の概要)

本発明は即ち、ポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリシラザン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂から選ばれた1種または2種以上100重量部と、導電性充填剤30～300重量部とを有機溶剤に分散してなるセラミックヒータ用塗料に関する。

本発明において使用する樹脂は、ポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリシラザン樹脂、ポリチタノカル

重量部、更に好ましくは50～250重量部の範囲である。30重量部未満では導電性の効果が無く300重量部を越えると得られる塗膜がもろくなる。

本発明においては耐酸化性、密着性、耐衝撃性、強度を向上させ、また絶縁抵抗を調節する等の目的で他の充填剤を添加することができる。これらの充填剤が絶縁性を有する場合には導電性充填剤100重量部に対し50重量部以下が好ましい。

本発明のセラミックヒータ用塗料を用いてヒータ抵抗体を形成するには例えば次のような方法がある。

すなわち、上記の有機ケイ素樹脂と導電性充填剤とを所定の比率で、トルエン、キシレン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等の有機溶剤に分散させ、得られた塗料をアルミナ板へ塗布して予備乾燥した後、400℃程度で加熱することにより得られる。なお、塗料の塗布方法はスプレー塗布、スクリーン印刷、ドクタークレープ法等各種の方法を用いることができる。

ボシラン樹脂から選ばれた1種または2種以上である。これらの有機ケイ素樹脂は、主鎖がSi、Ti、B等の金属元素、およびO、N等からなり、側鎖にメチル基、フェニル基等の有機基が結合したもので、いずれも公知のものを使用することができる。

また、本発明に使用される導電性充填剤としては、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の炭化物、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、TaB<sub>2</sub>等のホウ化物、Ta<sub>4</sub>N<sub>3</sub>、TiN、NbN等の窒化物、MoSi<sub>2</sub>、ZrSi<sub>2</sub>、TiSi<sub>2</sub>等のケイ化物、Ag、Ni、Sn、Pt、Pd、Ru等の金属、カーボンブラック、<sup>グラファイト</sup>、<sup>ガラスファイバー</sup>等があげられる。これらは単独で使用してもよく、また混合して使用してもよい。また、これらの導電性充填剤は、粉末、フレーク状、繊維、ウイスカ等の各種形状が使用できる。

この導電性充填剤の配合は、ポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリシラザン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂の合計量100重量部当たり30～300

#### (発明の実施例)

本発明の実施例について説明する。

第1表に示す配合で、有機ケイ素樹脂、導電性充填剤、有機溶剤、その他の充填剤をミキサーで十分に攪拌して分散した。次いで、この塗料をアルミナ板にスプレー塗布法により塗布し150℃で5分間加熱後、400℃で30分間加熱して塗膜を形成しヒータ抵抗体を得た。

抵抗値は、得られたヒータ抵抗体の塗膜上に金コーティングした電極を4本並べて押しつけ、両端の電極に数ミリアンペアの電流を流す四探針法により測定した。

第1表において、実施例1～6はヒータ抵抗体として良好な抵抗値を示し、また塗膜の状態も良好である。一方、有機ケイ素樹脂を用いない従来の有機樹脂からなる塗料の場合は、比較例1～2が示すように塗膜はクラックを生じたり、基材から剥離したりする。また、有機ケイ素樹脂は用いるが導電性充填剤の配合量が30重量部未満の場合が比較例3に示してあり、ヒータ抵抗体として

は不十分な抵抗値が出ている。逆に導電性充填剤を過剰に加えた場合が比較例4に示してあり、この時は塗膜にクラックが生じている。

以下余白

第 1 表

		実 施 例						比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
配 合 ( 重 量 部)	ポリボロシロキサン樹脂	100			50		50			100	
	ポリカルボシラン樹脂		100		50						50
	ポリシラザン樹脂			100		50	50				50
	ポリチタノカルボシラン樹脂					50					
	ポリメチルメタクリレート							100			
	ジオクチルフタレート							5			
	エポキシ樹脂								100		
	TiO	100	300					100	100		
	Ta <sub>2</sub> N			100						5	
	TiB <sub>2</sub>				75						350
試 験	ZrSi <sub>2</sub>					30					
	Sn						200				
	トルエン	50	50			—	—	—	—	—	50
	キシレン		150	100	100	—	100	—	—	—	150
	外 観	良	良	良	良	良	良	クラック有	剥離	良	クラック有
	抵抗値(Ω)	0.8	0.7	13	7	44	0.8	10 <sup>8</sup>	—	10 <sup>12</sup>	10 <sup>9</sup>

( 発 明 の 効 果 )

本発明のセラミックヒータ用塗料を用いた場合、400℃程度の温度で焼成が可能であり、良好な抵抗値を持つ塗膜が得られる。さらに、複雑な形状の基材にも塗膜を形成することができる。

代理人弁理士 山 田 明 信

手 続 補 正 書

昭和 年 63. 1. 29 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1 事件の表示

昭和62年特許願第263307号

2 発明の名称

セラミックヒータ用塗料

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号

( 225 ) 昭和電線電纜株式会社

代表者 土 田 芳 男

4 代 理 人

川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号

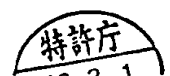
昭和電線電纜株式会社内

( 7320 ) 弁理士 山 田 明 信

5 補正命令の日付

自 発

BEST AVAILABLE COPY



6 補正の対象

特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の各欄。

7 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。
- (2) 明細書第4頁第8行の「M o C」を「M o<sub>2</sub> C」と訂正する。
- (3) 明細書第5頁第19行～20行の「ドクタークレープ法」を「ドクターブレード法」と訂正する。

以 上

[別 紙]

特許請求の範囲

1. ポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリシラザン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂から選ばれた1種または2種以上100重量部と、導電性充填剤30～300重量部とを有機溶剤に分散してなるセラミックヒータ用塗料。

2. 導電性充填剤がカーボンブラック、グラファイト、Ag、Ni、Su、Pt、Pd、Ru、TiC、WC、SiC、Mo<sub>2</sub>C、CrC<sub>2</sub>、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、TaB<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TiN、NbN、MoSi<sub>2</sub>、ZrSi<sub>2</sub>、TiSi<sub>2</sub>の中から選ばれた一種または2種以上である特許請求の範囲第1項記載のセラミックヒータ用塗料。

BEST AVAILABLE COPY